

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **11-297332**(43)Date of publication of application : **29.10.1999**

(51)Int.Cl.

**H01M 4/66**  
**H01G 9/016**  
**H01M 4/02**  
**H01M 10/40**(21)Application number : **10-115896**(71)Applicant : **TDK CORP**(22)Date of filing : **13.04.1998**(72)Inventor : **SUZUKI TAKERU**  
**MARUYAMA SATORU**  
**IJIMA TAKESHI****(54) CURRENT COLLECTOR AND SHEET TYPE ELECTROCHEMICAL ELEMENT USING THE SAME**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve adhesiveness to an electrode and to improve a cycle characteristic, when a secondary battery is formed by coating the main body portion of a metal current collector with a paint film made of acid-denatured polyolefin and a conductive filler.

**SOLUTION:** The main body portion of a metal current collector is coated with a paint film made of acid-denatured polyolefin and a conductive filler for forming the current collector. When the binder of the electrode of a sheet type electrochemical element using this current collector is made of a polymer containing fluorine, the current collector coated with the paint film made of acid-denatured polyolefin and the conductive filler is kept in contact with the electrode. When this current collector is used, the polymer of the paint film has superior adhesiveness to most of the current collector and the electrode made of the polymer containing fluorine. Also since the current collector is does not corrode as it contains no basic component, the cycle life of the battery is extended.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-297332

(43)公開日 平成11年(1999)10月29日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 M 4/66		H 0 1 M 4/66	A
H 0 1 G 9/016		4/02	B
H 0 1 M 4/02		10/40	Z
10/40		H 0 1 G 9/00	3 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁)

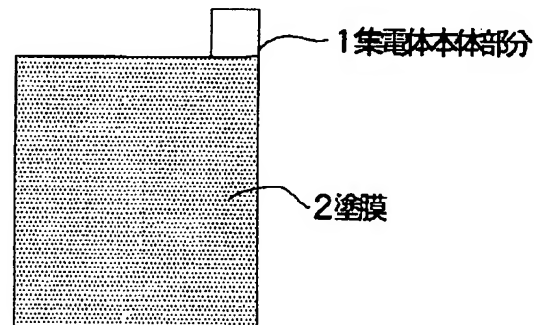
(21)出願番号	特願平10-115896	(71)出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22)出願日	平成10年(1998)4月13日	(72)発明者	鈴木 長 東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー ディーケイ株式会社内
		(72)発明者	丸山 哲 東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー ディーケイ株式会社内
		(72)発明者	飯島 剛 東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー ディーケイ株式会社内
		(74)代理人	弁理士 村井 隆

(54)【発明の名称】 集電体及びこれを用いたシート型電気化学素子

(57)【要約】

【課題】 従来のエチレン-アクリル酸共重合体でコーティングした場合のサイクル特性の低下という欠点を解消し、電極に対する密着性が良好で、2次電池を構成したときのサイクル特性を改善可能な集電体を得る。

【解決手段】 電極の結着剤が、フッ素を含む高分子である電池、電気2重層キャパシタ等のシート型電気化学素子において、酸変性ポリオレフィンと導電性フィラーとからなる塗膜2で金属集電体本体部分1をコーティングした集電体を使用して、密着性、サイクル特性を改善している。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸変性ポリオレフィンと導電性フィラーとからなる塗膜で金属集電体本体部分をコーティングしたことを特徴とする集電体。

【請求項2】 電極の結着剤が、フッ素を含む高分子であるシート型電気化学素子において、酸変性ポリオレフィンと導電性フィラーとからなる塗膜で金属集電体本体部分をコーティングした集電体を前記電極に接触させたことを特徴とするシート型電気化学素子。

【請求項3】 前記集電体が前記電極に熱圧着されている請求項2記載のシート型電気化学素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池、電気2重層キャパシタ等の集電体及びこれを用いた電池、電気2重層キャパシタ等のシート型電気化学素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、リチウムイオン2次電池と称される負極活物質に炭素材料、酸化すず、酸化ケイ素等を用いた2次電池が、各種エレクトロニクス製品、電気自動車に使用又は検討されている。これらのリチウムイオン2次電池は、液体の溶媒に電解質塩を溶解させたいわゆる電解液を用いている。電解液を用いた電池は、内部抵抗が低いという長所があるが、反面、液漏れがしやすい、発火する危険性があるという問題点がある。

【0003】このような問題点に対し溶媒を含まない電解質すなわち固体電解質の研究が長年行われてきた。例えば、高分子に電解質塩を相溶させた系が知られている。但し、このような全く溶媒を含まない固体電解質（例えばポリエチレンオキシドにリチウム塩を相溶させたもの）は導電率が低く（ $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下）、実用化に至っていない。

【0004】これに対し高分子、電解質塩及び溶媒からなるゲル状の高分子固体電解質が近年脚光を浴びている。このようなゲル状の高分子固体電解質（以下、「ゲル電解質」と呼ぶ）は、導電率が液体のそれに近く  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  台の値を示すものもある。例えば、米国特許第5296318号には、フッ化ビニリデン（VDF）と8～25重量%の6フッ化プロピレン（HFP）の共重合体に、リチウム塩が溶解した溶媒が20～70重量%含まれているゲル電解質が開示されている。この電解質の導電率は  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  に達する。

【0005】しかしながら、上記のVDF-HFP共重合体はフッ素系高分子であるから密着性が不十分であり、集電体である金属（銅、アルミニウム等）と良く密着しなかった。これを改善するために、米国特許第554459号は、電極を形成している高分子と同じ高分子で集電体をコーティングしたり、エチレン-アクリル酸共重合体で集電体をコーティングして、集電体と電極

との密着性を改善している。しかし、エチレン-アクリル酸共重合体を用いた電池は、サイクル特性が十分ではなかった。この理由としてはエチレン-アクリル酸共重合体は水系ディスパーションで塩基性であるから集電体が腐食するためではないかと推定される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上の米国特許第554459号で示されるエチレン-アクリル酸共重合体を用いた電池の欠点を改良するために、本発明者らは、種々の高分子を検討した結果、本発明で示す酸変性ポリオレフィンが集電体として通常用いる金属に対して密着性に優れ、かつ2次電池を構成した場合も良好な放電サイクル特性を示すことを見出した。

【0007】本発明は、従来のエチレン-アクリル酸共重合体でコーティングした場合のサイクル特性の低下という欠点を解消し、電極に対する密着性が良好で、2次電池を構成したときのサイクル特性を改善可能な集電体及びこれを用いたシート型電気化学素子を提供することを目的とする。

【0008】本発明のその他の目的や新規な特徴は後述の実施の形態において明らかにする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の集電体は、酸変性ポリオレフィンと導電性フィラーとからなる塗膜で金属集電体本体部分をコーティングした構成としている。

【0010】また、本発明のシート型電気化学素子は、電極の結着剤が、フッ素を含む高分子である場合において、酸変性ポリオレフィンと導電性フィラーとからなる塗膜で金属集電体本体部分をコーティングした集電体を前記電極に接触させた構成としている。

【0011】前記シート型電気化学素子において、前記集電体を前記電極に熱圧着するようにしてもよい。

【0012】前記酸変性ポリオレフィンと導電性フィラーとからなる塗膜でコーティングした集電体を用いると、この塗膜の高分子は集電体の本体部分（アルミニウム、銅等の金属箔乃至シートでメッシュ、グリッド、パンチングメタル等の多孔構造のものも含む）及びフッ素を含む高分子で形成されている電極との密着性に優れている。また塩基性成分を含まないため集電体が腐食しない等の理由のため電池のサイクル寿命が長くなる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る集電体及びこれを用いたシート型電気化学素子の実施の形態を図面に従って説明する。

【0014】図1は本発明の第1の実施の形態であって、集電体部分を示す。この図において、1は金属集電体本体部分であり、アルミニウム、銅等の金属箔乃至シートであって、穴無し、穴あき構造を問わない（メッシュ、グリッド、パンチングメタル等の多孔構造のものも

含む。)。この金属集電体本体部分1をコーティングするための塗膜2は酸変性ポリオレフィンと導電性フィラーとからなるものであり、この塗膜2について以下に詳述する。

【0015】酸変性ポリオレフィンは、三井化学(株)より商品名「ユニストール」、中央理化工業(株)より商品名「アクアテックス」、住友精化(株)より商品名「セボルジョン」「ザイクセン」「CSMラテックス」で液状ポリオレフィン系接着剤として販売されている。酸変性ポリオレフィンは分子中にカルボキシル基があるため、金属(アルミニウム、銅、鉄、ステンレス等)、ポリオレフィン等に対し密着性が良い。また、耐熱性も優れている。

【0016】この高分子に導電性を付与するために導電性フィラー(カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、金属粉末、金属繊維、ポリアニリン等の導電性高分子等)を分散させたものを、集電体本体部分である金属集電体本体部分1の表面に塗膜2として形成させることにより、電池や電気2重層キャパシタの電極と集電体との密着性が良くなるとともに、塩基性成分を含まないことから電池又は電気2重層キャパシタのサイクル寿命が著しく改善される。

【0017】酸変性ポリオレフィンと導電性フィラーとの分散は、酸変性ポリオレフィンをトルエン等に分散させたディスパージョンと導電性フィラーとをボールミル等で分散させる。酸変性ポリオレフィン及び導電性フィラーの組成は、高分子：導電性フィラー＝90～50重量%：10～50重量%の範囲が導電性が良く集電体本体部分との密着性も良い。酸変性ポリオレフィンが50重量%未満であると密着性が不足し、導電性フィラーが10重量%未満では導電性が不足してしまう。

【0018】この導電性塗料をスプレー、浸漬法等で集電体に塗布する。スプレー、浸漬した後は、トルエン等の溶媒を除去するために80℃以上で乾燥させて前記塗膜2を得る。

【0019】図2は本発明の第2の実施の形態であって、前記第1の実施の形態の集電体を用いたシート型電池を示す。この図において、10は正極、11は負極、12はセパレータ(高分子固体電解質)であり、セパレータ12を挟んで正極10と負極11が積層(ラミネート)されている。13-1は正極側の集電体(金属集電体本体部分1に塗膜2を設けたもの)、13-2は負極側の集電体(金属集電体本体部分1に塗膜2を設けたもの)であり、それぞれ正極10、負極11に積層されている。前記正極10、負極11となる電極は、活物質、PVDF(ポリフッ化ビニリデンと6フッ化プロピレンの共重合体等)等のフッ素を含有する高分子結着剤、必要に応じて導電助剤からなる。これらの電極は、ペースト状の電極塗料をドクターブレード、スプレー等で集電体本体部分上に塗布し、溶剤を乾燥除去する。セパレー

タ12を挟んだ正極10と負極11の積層及び正負極と集電体との積層一体化は、最終的に熱プレス(加熱圧着)することで完了する。

【0020】なお、電気2重層キャパシタを構成する場合、第2の実施の形態の正極、負極の代わりに活物質として活性炭等を用いた分極性電極を用いればよい(但し、結着剤はPVDF等のフッ素を含有する高分子結着剤を用いる)。

【0021】前記第1の実施の形態に示したように、酸変性ポリオレフィンと導電性フィラーとからなる塗膜でコーティングした集電体を用いることで、集電体の本体部分の金属とフッ素を含む高分子結着剤で形成されている電極との密着性を強化し、固着強度の向上、ひいては信頼性を高めることができる。さらに、塩基性成分を含まないため集電体が腐食しない等の理由により電池、電気2重層キャパシタのサイクル寿命が長くなる。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例をシート型リチウムイオン2次電池を構成した場合で説明する。

【0023】[実施例1] 酸変性ポリオレフィンとして、三井化学(株)「ユニストールR-200」を用いた。ユニストールR-200は酸変性ポリオレフィン微粒子をトルエンに分散させたディスパージョンである。ユニストールR-200を51.2g、カーボンブラックHS-100[電気化学工業(株)製]5.5g、エチルアルコール55.0gを、250mlの樹脂製のポットに、直径10mmのアルミナ製ボール321gと共に入れ、96r.p.m.で3時間分散させて塗料を作製した。組成は、酸変性ポリオレフィン：カーボンブラック＝70：30重量%である。この塗料をさらにエチルアルコールで希釈し、集電体の本体部分であるアルミニウムのメッシュ及び銅のメッシュの両面にスプレーしドライヤーで乾燥させた。このメッシュをさらに200℃の乾燥庫で10分間乾燥させ塗膜を集電体本体部分であるメッシュ表面に形成した。

【0024】電極は、正極が活物質 $\text{LiCoO}_2$ 、導電助剤HS-100、結着剤PVDFからなるものをドクターブレード法で作成した。負極は、活物質メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、導電助剤HS-100、結着剤PVDFからなるものをドクターブレード法で作成した。セパレータは、PVDF、 $\text{SiO}_2$ からなるものをドクターブレード法で作成した。正極、負極は、横31mm、縦41mmの長方形に切断した。セパレータは横33mm、縦43mmの長方形に切断した。集電体は、図1の如き形状で横29mm、縦39mmでさらに端子接続部分を舌片状に残して切断した。

【0025】電極、セパレータ、集電体を所定形状に切断後、まず正極とセパレータを積層し、熱プレス(熱圧着)で積層一体化(ラミネート)した。ラミネート条件は130℃で、圧力3kg/cm<sup>2</sup>で2分間加圧した。こ

れに負極を積層し同様にラミネートした。前記正極に対して、アルミニウムメッシュに前記塗膜を設けた集電体を積層し同様にラミネートした。負極には、銅メッシュに前記塗膜を設けた集電体を積層し同様にラミネートした。

【0026】この積層体の両側の集電体に端子をそれぞれ抵抗溶接した。これをEC（エチレンカーボネート）とDMC（ジメチルカーボネート）の体積比1：2の混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1M溶解させた電解液330ml中に1時間浸漬した。電解液から積層体を取り出したあと電極表面に付着している電解液を拭き取った。この積層体は電解液を吸収しゲル状態となっている。この積層体をアルミニウムラミネート袋に挿入し、開口部をヒートシールし、シート型リチウムイオン2次電池を作成した。この電池を0.5Cの電流で4.15Vで1.5時間保持した。放電は0.5Cの電流で2.80Vまで行った。この試験を繰り返した。図3に示すように「酸変性ポリオレフィン」を含む塗膜でコーティングした集電体を用いた実施例1の電池はサイクル寿命が優れている。

【0027】【比較例1】エチレン-アクリル酸共重合体とカーボンブラックの組成物で集電体本体部分（実施例1と同様の金属メッシュ）をコーティングした。組成は実施例1と同一である。以下、実施例1と同様にシート型リチウムイオン2次電池を作製しサイクル試験を実施した。

【0028】図3に示すように「エチレン-アクリル酸共重合体」を含む塗膜でコーティングした集電体を用いた比較例1の電池は実施例1に比べサイクル寿命が劣っている。

【0029】図3の結果より、実施例1によれば、従来\*30

\*のエチレン-アクリル酸共重合体を用いた電池の欠点であるサイクル特性が改善され、サイクル寿命の優れたリチウムイオン2次電池を実現できることがわかる。

【0030】以上本発明の実施の形態及び実施例について説明してきたが、本発明はこれに限定されることなく請求項の記載の範囲内において各種の変形、変更が可能なのは当業者には自明であろう。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、酸変性ポリオレフィンと導電性フィラーとからなる塗膜を金属集電体本体部分に形成することにより、金属集電体本体部分並びに電極に対する密着性を改善し、固着強度を高めて信頼性の向上を図ることができる。また、2次電池を構成した場合、サイクル寿命の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態であって、集電体部分を示す平面図である。

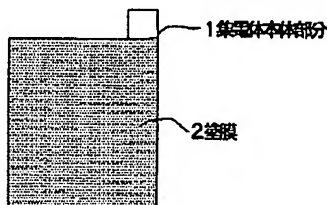
【図2】本発明の第2の実施の形態であって、シート型電池を構成した場合の断面図である。

【図3】実施例1と比較例1の充放電のサイクル数と容量変化率との関係を示すグラフである。

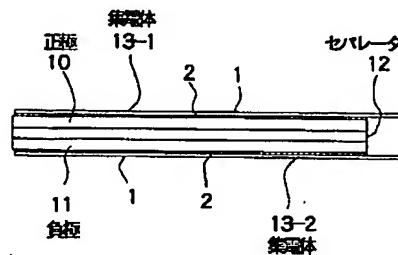
【符号の説明】

- 1 金属集電体本体部分
- 2 塗膜
- 10 正極
- 11 負極
- 12 セパレータ
- 13-1, 13-2 集電体

【図1】



【図2】



【図3】

